

## Application of electrically conductive polymers and their blend system in field-emission cathode

Publication number: CN1309409 (A)

Also published as:

Publication date: 2001-08-22

 CN1149606 (C)

Inventor(s): CAO YONG [CN]; HUANG WENBO [CN]

Applicant(s): HUANAN SCIENCE & ENGINEERING [CN]

Classification:

- International: H01B1/00; H01J1/304; H01B1/00; H01J1/30; (IPC1-7): H01J1/304; H01B1/00

- European:

Application number: CN20011007634 20010313

Priority number(s): CN20011007634 20010313

### Abstract of CN 1309409 (A)

An electrically conductive polymer with the electric conductivity higher than  $10^{-6}$  S/cm and its blend system can be used to prepare field-emission cathode, which can be used to prepare the field-emission display composed of said cathode, the first accelerating anode and the second anode coated with fluorescent powder. Its advantages are simple-preparing process, low cost, high display quality and low energy consumption.

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database — Worldwide

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>2</sup>

H01J 1/304

H01B 1/00

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01107634.8

[43] 公开日 2001 年 8 月 22 日

[11] 公开号 CN 1309409A

[22] 申请日 2001.3.13 [21] 申请号 01107634.8

[74] 专利代理机构 华南理工大学专利事务所

[71] 申请人 华南理工大学

代理人 盛佩珍

地址 510640 广东省广州市天河区五山

[72] 发明人 曹 镜 黄文波

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图页数 2 页

[54] 发明名称 导电聚合物及其共混系在场致发射阴极  
上的应用

[57] 摘要

本发明涉及场致发射阴极。它是在研究导电聚合物的电子亲和力可通过其化学结构进行调节等特性的基础上,提出电导率大于  $10^{-6} \text{ S/cm}$  的导电聚合物及其共混系在场致发射阴极上的新用途,进而将制备而成的发射阴极和第一加速阳极,涂敷有荧光粉的第二阳极组成的场致发光显示器,并用实验证实了它的可行性。本发明用导电聚合物及其共混系制备的场致发射阴极工艺相对简单,易操作,经济性好,易于商品化,使具有高画质、低能耗、低成本的平面显示器成为可能,将有极广阔的应用前景。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

01.03.20

## 权 利 要 求 书

1、导电聚合物或导电聚合物与绝缘通用高分子材料的共混系在场致发射阴极上的应用。

2、根据权利要求 1 所述的导电聚合物或导电聚合物与绝缘通用高分子材料的共混系作为场致发射阴极，其特征在于用该发射阴极和第一加速阳极、涂敷有荧光粉的第二阳极组成场致发光显示器。

3、根据权利要求 1 所述的在场致发射阴极上应用的导电聚合物及其共混系，其特征在于导电聚合物的电导率大于  $10^{-6}$  S/cm。

4、根据权利要求 1 所述的在场致发射阴极上应用的导电聚合物及其共混系，其特征在于导电聚合物在导电聚合物与绝缘性通用高分子材料共混系中的重量百分比含量为 0~90%。

5、根据权利要求 4 所述的在场致发射阴极上应用的导电聚合物及其共混系，其特征在于导电聚合物在导电聚合物与绝缘性通用高分子材料共混系中的重量百分比含量为 0.5~50%。

6、根据权利要求 1 所述的在场致发射阴极上应用的导电聚合物及其共混系，其特征在于导电聚合物选自聚苯胺、聚乙氧基噻吩、聚砒咯其中一种或一种以上的共聚物。

7、根据权利要求 1 所述的在场致发射阴极上应用的导电聚合物及其共混系，其特征在于绝缘性高分子材料选自聚甲基丙烯酸甲脂、聚脂低聚物、聚乙烯醇、聚乙烯砒咯烷酮其中一种或一种以上的共混物。

8、根据权利要求 1 所述的在场致发射阴极上应用的导电聚合物及其共混系，其特征在于导电共混物层是由共混物的溶液或悬浮液涂敷在片基上，形成网络状连续相的导电固态共混物层。

9、根据权利要求 8 所述的在场致发射阴极上应用的导电聚合物及其共混系形成网络状连续相的导电固态共混物层，其特征在于该固态共混物层为溶剂挥发后裸露于片基上的导电聚合物网络结构。

10、根据权利要求 9 所述的在场致发射阴极上应用的导电聚合物及其共混系形成网络状连续相的固态共混物层，其特征在于溶剂是由加热或抽真空除去的。

01.03.20

## 说 明 书

## 导电聚合物及其共混系在场致发射阴极上的应用

本发明涉及场致发射阴极，具体是用导电聚合物及其共混系作为场致发射阴极，特别是作为场致发光显示器用超低阈值发射阴极。可望广泛用于电视、计算机、电子仪器仪表的平面显示器。

自从 1985 年法国的 R.Meyer 等 (LETI) 发明了场致发光显示器 (Field Emission Display, 即简称 FED) 以来这一新型平面显示器的研究得到飞速的发展。目前已有十几家公司在筹备进行生产。FED 将与目前广泛使用的液晶显示器竞争，有可能广泛用于电视，计算机，电子仪表等的显示屏，将有极广阔的应用前景。

FED 的原理和传统的阴极射线管 (CRT) 一样是由阴极在真空中向涂有荧光染料的阳极发射电子束激发荧光染料发光而形成彩色图像。与 CRT 不同的是 FED 不是用一 (或三) 个热阴极发射枪进行扫描，而是依靠成百万个微尖状 (tip) 阵列 (array)。电子发射机制是由于尖状阴极使其尖端处的电场强度比平均场强高出几个数量级。每个尖状对准荧光屏的一个像素 (pixel)，因而无需用阴极扫描，为此 FED 尖状阴极与荧光靶面间距可小于一毫米，加上其他一些特色，使 FED 是一种薄平面型 (整体厚度在 10 毫米左右) 显示器，其工作电压也可低到 300-5000 伏 (而 CRT 为 15-30 千伏)。

FED 的工作原理虽然简单，且可借用不少 CRT 已成熟的技术。目前有很多大公司 (如美国的 MONTOROLA, RAYTHEON, CANDESCENT, 日本的富士通, 佳能 CANNON, FUTABA 及韩国的 SAMSUNG 等) 已投入大批人力财力进行研发, 但至今都仅处于样品阶段，未能投入生产。在众多技术关键中，最关键的难点之一是尖状阴极阵列的制造。即使以目前最成熟的 Spindt tip process 法来说，由于其工艺复杂，精度要求高，使该技术实现商品化存在困难。因此各国目前正在开始探索各类比较经济的薄膜发射体，如 NATURE (“自然”) 杂志 381 (1996) 140 和 393 (1998) 431 报道氮掺杂金钢石膜，“应用物理通讯” 68 (1996) 2529 报道非晶态碳膜等所谓冷阴极发射体。这些研究结果使阈值电场强度进一步降低。J.MUSA 等在 NATURE 395 (1998) 362 首次发表了用绝缘性共轭聚合物-聚辛烷基取代聚噻吩薄膜作为 FED 发射阴极的报导 [另见 Eccleston, W. Musa, I., WO9948122 (1998)]。

01.03.20

但由于他们所使用的是中性聚塞吩薄膜，绝缘性的中性共轭聚合物膜的体电阻限制了电流强度。另外，其发射点只是成膜过程中偶然出现的某些无规则的空位突出部(VOID EDGE，见 NATURE 杂志 395 (1998) 362。据该文献公开的数据推算，在  $10^4 \text{ m}^2$  面积的整个发射阴极中实际有效的发射面积只有  $10^{-28} - 10^{-29} \text{ m}^2$ ），其发射点密度很低。

自从 1976 年人们发现聚乙炔经掺杂可获高导电聚合物以来，共轭聚合物在各类光电器件如发光二极管，光泵敷聚合物激光器，场效应管，太阳能电池，传感器等方面的研究得到广泛开展。1992 年人们解决了使导电聚合物同时兼具高电导及良好的加工性的途径。特别是 1993 年美国专利 US 5, 232, 631 公开了一种导电聚合物可与众多绝缘性通用高分子材料共混形成网络状连续相，这种互渗网络 Interpenetrating network (IPN) 的两相间具有极大的表面积，且这类互渗网络极为稳定。导电聚合物的电子亲和力可通过其化学结构进行调节。这种可加工导电聚合物已有成功应用，1997 年美国专利 US1, 626, 791 和 1999 年美国专利 US 5, 968, 416 公开了导电聚合物在透明电极上的成功应用。1996 年美国专利 US 5, 540, 862 公开了导电聚合物作彩色导电薄膜用。

本发明的目的在于克服现有场致发射阴极存在的不足之处，在研究导电聚合物的电子亲和力可通过其化学结构进行调节等特性的基础上，提供导电聚合物及其共混系在场致发射阴极上的新用途，并将该场致发射阴极用在平面显示器上。

本发明的关键技术包括以下内容：

发明是利用导电聚合物具有低电子亲和力，在降低发射阈值的同时保持高的体电导，以致发射体兼具有低发射阈值和高发射电流，且具容易加工，成膜性好等特点，将导电聚合物或导电聚合物与绝缘通用高分子材料的共混系作为场致发射阴极，并进一步将该场致发射阴极和第一加速阳极、涂敷有荧光粉的第二阳极组成场致发光显示器。

上述所指的导电聚合物的电导率大于  $10^6 \text{ S/cm}$ ，它可优选自聚苯胺、聚乙氧基噻吩、聚吡咯其中一种或一种以上的共聚物。

上述所指的绝缘性通用高分子材料，可优选自聚甲基丙烯酸甲酯、聚脂低聚物、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮等其中一种或一种以上的共混物。

作场致发射阴极用的导电聚合物与绝缘性通用高分子材料共混系中导电聚合物的重量百分比含量为 0~90%，优选范围为 0.5~50%。

01.03.20

上述导电聚合物及其共混系作为场致发射阴极应用时，是由导电聚合物及其共混物的溶液或者悬浮液涂敷在片基上，形成网络状连续相导电固态共混物层，即可直接作为场致发射阴极用，还可以用加热或抽真空的办法除去溶剂，在片基上只留下具有网络结构的导电聚合物，作为场致发射阴极用。

本发明与现有技术相比具有如下突出的优点：

1、本发明利用导电聚合物和导电聚合物与各种绝缘性通用高分子材料所形成的共混膜中的高导网络作为冷阴极发射。通过在N型硅片上甩上一层导电聚合物及其共混薄膜作为发射阴极，以ITO玻璃作为阳极，在高真空、低电势差下，测出其发射电流，从而证明了导电聚合物作为场致低阈值发射阴极的可行性。开辟了一条获得低阈值、低成本的场致发射阴极的新途径。

2、本发明用导电聚合物及其共混系作为场致发射阳极，并将其用于制作场致发光显示器。克服了现有场致显示器制备工艺复杂，精度要求高，难以商品化问题，本发明所用导电聚合物及其共混系制备工艺相对简单，易操作，经济性好，易于商品化，有可能广泛用于电视、计算机、电子仪表等显示屏，使具有高画质、低能耗、低成本的平面显示器成为可能。将有极广阔的应用前景。

图1为场致发射器件性能测试装置结构示意图；

图2为导电聚苯胺/聚脂低聚物共混系的发射阴极器件的电流—电压特性曲线图；

图3为导电聚乙氧基噻吩/聚丙烯酰胺共混系的发射阴极器件的电流—电压特性曲线图。

通过如下实施例及其附图对导电聚合物或导电聚合物与绝缘通用性高分子材料共混膜在场致超低阈值发射阴极上的应用以及该发射阴极在场致发射显示器中的应用作进一步的说明：

**实施例1：导电聚合物及其共混系在场致发射阴极上的应用**

**A、导电聚合物溶液的制备**

按“物理评论通讯”(Phys.Rev.lett)39(1977)1098公开的方法制备导电聚苯胺(PANI-CSA)的间-苯酚溶液；按1994年美国专利US5,370,825公开的方法，制备导电聚苯胺水溶液；导电聚乙氧基噻吩(PEDT)由Bayer公司购入；导电聚吡咯水溶液由Aldrich公司购入。

**B、导电聚合物与绝缘性通用高分子材料共混溶液的制备**

(1) 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)或聚脂齐聚物(OPE)等绝缘性通用高

01.03.20

分子材料溶于固体含量为 2% (重量比) 的间-苯酚溶液中, 形成固体含量为 10% (重量比) 的溶液, 将该溶液与上述导电聚苯胺 (PANI-CSA) 的间-苯酚溶液混和, 搅拌后配置成导电聚苯胺/绝缘性通用高分子的间-苯酚溶液, 导电聚苯胺在共混系中的重量百分比含量可在 0~90% 之间调整, 具体配方详见表 1。

(2) 将水溶性绝缘性通用高分子材料, 如, 聚丙稀酰胺、聚乙稀吡咯烷酮、聚乙稀醇、聚丙稀酸等溶于去离子水中, 制备成固体含量为 1% 的溶液。将固体含量为 1% 的导电聚苯胺水溶液或购入固体含量为 1% 的导电聚乙氧基噻吩水溶液、固体含量为 1% 的聚砜水溶液与绝缘性高分子的水溶液按比例混和搅拌后配置成导电聚苯胺/绝缘性高分子共混水溶液, 溶液中导电聚合物在共混物的重量百分比含量可在 0.5~50% 之间变动, 具体配方详见表 1。

本发明使用的测试装置如图 1 所示。在 N 型硅片上用甩胶法或滴液法形成的导电聚合物及其共混薄膜作为阴极 3,4 为 N 型硅衬底, 以 ITO 玻璃 1 作为阳极, 阴极与阳极之间以玻璃小球 2 相隔, 其间距由小球的直径调节在 28 微米与 100 微米之间。器件置于动态真空容器中 (小于  $10^4$  Pa) 并与由微机控制的 Keithley 2400 型电流-电压源相连接。当在阴极与阳极之间偏压 (N 型硅片连接阴极), 测定电流强度密度随电场强度变化的值。按照大部分文献的标准, 以 1 微安/厘米<sup>2</sup> 为场发射的阈值, 以比较各种可溶性导电聚合物薄膜及其与各种绝缘性通用高分子材料所形成的共混膜的场发射特性。

N 型硅片 (或 ITO 片基) 经丙酮、表面活性剂水溶液、异丙醇等在超声中清洗后经等离子处理, 再用甩胶法在其表面形成导电聚合物或其共混物的薄膜, 其厚度通过聚合物溶液浓度及甩胶速度控制。所得薄膜在 60℃ 电热板上干燥两小时, 然后在 90℃ 真空干燥箱中干燥 24 小时以除去溶剂。将所得共混物器件在真空下冷却至室温后放置于甩胶机片托上, 氯仿 (对 OPE 或 PMMA) 或其他能溶解绝缘性高分子但不能溶解导电聚合物的溶剂滴满片基的表面, 在 1000-2000 rpm 旋转片托以除去膜中所含绝缘性高分子。将所得具有网络结构表面的器件作阴极置入图 1 所示测试装置的测试架上, 并置入真空容器中。用 ITO 玻璃作阳极与阴极之间距离分别为 28 微米和 56 微米。待达到所要求的真空中度后进行电流电压特性测试。图 2 所示表 1 实验号 2 PANI-CSA/PMMA 的器件的电流-电压特性图, 器件膜在除去绝缘性 PMMA 后的厚度为 0.06 微米, 图 2 中空心三角形的点是阳极与阴极距离为 28 微米时的数据; 实心三角形的点是阳极与阴极距离为 56 微米时的数据。表 1

01-03-20

列出有代表性器件的组成及阴极发射的阈值。图 3 所示表 1 实验号 4 的器件与未甩任何材料的空白 N 型硅片在相同条件下所测得数据的比较图, 图 3 中空心三角形的点为器件在阳极与阴极距离为 28 微米时的数据; 实心三角形的点为空白硅的数据。

图 3 示出在完全相同的测试条件下, 但 N 型硅片上未涂敷任何高分子物质的电流电压特性曲线。由此图结果可以看出, 这种器件不具有任何场发射特性。

由表 1 及图 2、3 的结果可以看出可溶性导电聚合物薄膜及其与各种绝缘性通用高分子材料所形成的共混膜作为发射阴极具有极低场发射阈值。共混膜在除去绝缘性高分子相后, 裸露于表面的导电聚合物网络结构成为场发射的结点, 导致发射阈值进一步降低 ( $0.1\text{V}/\text{cm}^2$ )、可以用于低成本场发射显示器的冷阴极发射体。

**实施例 2: 导电聚合物及其共混薄膜场致发射阴极在场致发射显示屏上的应用**

#### 荧光屏的制作:

称取一定比例的乙基纤维素和松油醇相混合, 放入搅拌子, 再放在磁力搅拌器上搅拌待用。用精密电子天平称取常规的低压 N-型  $\text{ZnO}_2$  荧光粉, 将其加入乙基纤维素和松油醇的混合液中, 调成糊状待用。将做好的荧光粉糊状物涂在已洗净的 ITO 玻璃片上, 采用丝网印刷的方式将荧光粉均匀地涂在 ITO 玻璃片上。将荧光粉/ITO 玻璃先放入干燥箱中烘干, 再放入  $400^\circ\text{C}$  的高温烘箱中烘烤。

#### 导电聚合物及其共混薄膜场致发射阴极轰击荧光屏的实验:

实验所用的仪器设备及步骤与导电聚合物及其共混薄膜场致发射阴极的测试实验相似, 除轰击荧光屏的实验中, 用涂有荧光粉的 ITO 玻璃作为阳极之外, 其余步骤与实施例 1 相同。

阳极与阴极之间的距离相距 28 微米, 当阳极电压加大到 150 伏左右时, 透过高真空室的观察窗口, 开始观察到荧光屏有发出绿光的现象。继续加大阳极与阴极之间的电势差, 荧光屏的发光现象越显著, 当阳极电压加大到 200 伏时, 可观察到更强发光现象。由拍摄下的照片可见明显的荧光发射。

#### 比较例

为了证实荧光屏所发出的绿色光是由从导电聚合物共混薄膜场致发射阴极发射出的电子轰击 ITO 玻璃上的荧光粉所致, 在相同条件下做了以下几

01-03-20

个比较实验：

(1) 让没有在其表面甩膜的空白 N 型硅片代替导电聚合物及其共混薄膜，作为阴极，实验中也取阳极与阴极之间距离为 28 微米。实验结果表明，荧光屏没有发光现象发生。

(2) 让没有在其表面甩膜的空白 N 型硅片直接与荧光屏接触，重复上述实验，结果表明荧光屏也没有发光现象发生。并且测试电流很大，表明阳极与阴极已经短路，这时的电流已不是场致发射电流了。

(3) 让导电聚合物及其共混薄膜阴极直接与荧光屏接触，重复上述实验，结果表明荧光屏也没有发光现象发生。这时测试电流也很大，表明阳极与阴极已经短路，这时的电流已不是场致发射电流了。

(4) 让没有在其表面甩膜的空白 N 型硅片与在其表面甩有导电聚合物共混薄膜阴极的 N 型硅片同时作为场致发射阴极，让它们对准作为阳极的荧光屏的不同部分，实验中也取阳极与阴极之间距离为 28 微米。结果表明，荧光屏对着表面甩有导电聚合物共混薄膜阴极的 N 型硅片的部分被阴极发射的电子轰击发出了绿色光；而荧光屏对着没有在其表面甩膜的空白 N 型硅片的那部分则没有发光现象发生。

通过上述四个比较实验证实了实施例 2 中所观察到的荧光屏发光现象是由从导电聚合物及其共混薄膜场致发射阴极发射出的电子去轰击 ITO 玻璃上的荧光粉所致，这就进一步证明了导电聚合物及其共混薄膜作为场致发光显示器发射阴极的可行性。

01.03.20

表 1

实验号	所用材料	导电聚合物在共混系中的重量比(%)	阳极与阴极距离	阈值电场强度
1	PANI-CSA-oligoester	2	28 微米	0.1v/微米
	导电聚苯胺聚酯复合物	2	56 微米	1.6v/微米
2	PANI-CSA/PMMA	50	28 微米	1.2v/微米
	导电聚苯胺聚甲基丙烯酸甲酯复合物	50	56 微米	3.3v/微米
3	导电聚环乙氧基噻吩	100	28 微米	2.1v/微米
4	导电聚环乙氧基噻吩复合物	50	28 微米	0.71v/微米
5	聚吡咯复合物	50	28 微米	0.072v/微米

01-03-20

## 说 明 书 附 图

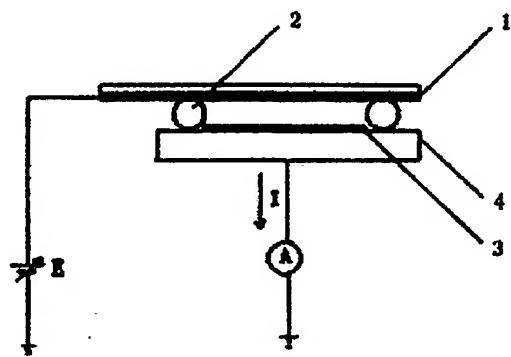


图 1

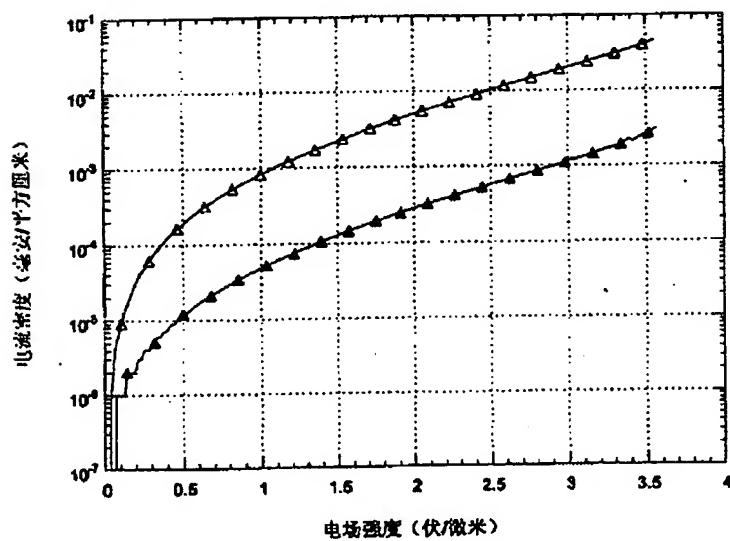


图 2

01-03-20

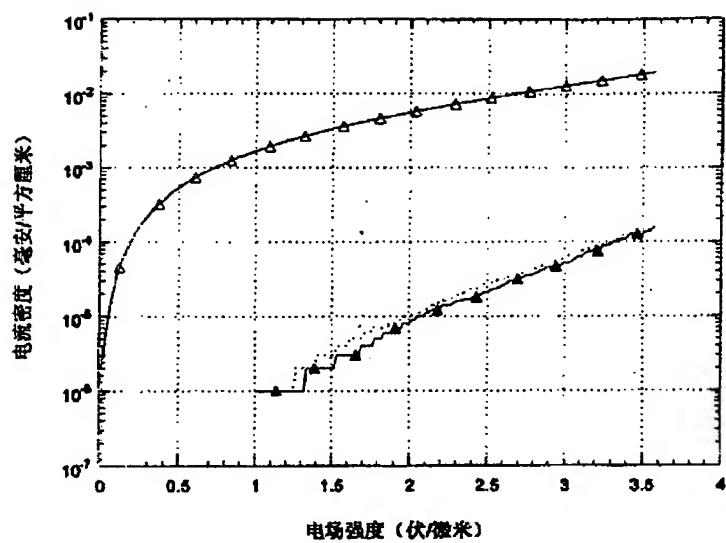


图 3